

POLYURETHANE POROUS PRODUCT AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent Number: JP2002249534
Publication date: 2002-09-06
Inventor(s): NAGAI TADASHI; TADOKORO SHIGERU
Applicant(s): NAGAI TADASHI;; TADOKORO SHIGERU
Requested Patent: JP2002249534
Application Number: JP20010379324 20011107
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/10
EC Classification:
Equivalents: CN1359965, TW548300

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high strength polyurethane porous product without using a solvent and a drying machine, and a method for efficiently manufacturing the same.

SOLUTION: The high strength polyurethane porous product can be manufactured by subjecting component A of an isocyanate group-containing urethane prepolymer which is semisolid or solid at normal temperatures and has been melted by heating at 60 deg.C-250 deg.C and component B of a compound capable of reacting with an isocyanate group and/or a urethane curing catalyst to high- speed agitation mixing with the use of a mixing head and, by only cooling a foamed product having been mechanically foamed creamily to room temperature with or without introducing a gas thereinto and/or pressing it at room temperature.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyurethane porous body which carries out stirring mixing of an isocyanate radical, the compound which can react, and/or the urethane curing catalyst after heating melting as the isocyanate radical content urethane prepolymer which has the shape of the shape of a semisolid, and a solid-state, and a B component, and comes to carry out machine foaming in ordinary temperature as an A component.

[Claim 2] The polyurethane porous body according to claim 1 characterized by said A component being the isocyanate radical content urethane prepolymer of 0.5 - 10.0 % of the weight of isocyanate radical contents.

[Claim 3] The polyurethane porous body according to claim 1 or 2 characterized by melt viscosity [in / in said A component / 120 degrees C] being the isocyanate radical content urethane prepolymer of 500 - 100,000 mPa-s.

[Claim 4] How to manufacture a polyurethane porous body by pressing at a room temperature introducing a gas, carrying out machine foaming and cooling while carrying out high-speed stirring mixing of ordinary temperature or the heated isocyanate radical, the compound which can react, and/or the urethane curing catalyst in the ordinary temperature by which heating melting was carried out as an A component as the isocyanate radical content urethane prepolymer which has the shape of the shape of a semisolid, and a solid-state, and a B component, and/or if needed.

[Claim 5] How to manufacture the polyurethane porous body according to claim 4 characterized by said A component being the isocyanate radical content urethane prepolymer of 0.5 - 10.0 % of the weight of isocyanate radical contents.

[Claim 6] How to manufacture the polyurethane porous body according to claim 4 or 5 characterized by melt viscosity [in /, in said A component / 120 degrees C] being the isocyanate radical content urethane prepolymer of 500 - 100,000 mPa-s.

[Claim 7] How to manufacture a polyurethane porous body given in claim 4 thru/or any of 6 they are. [which carries out heating fusion of said A component at 60-250 degrees C, heats B component at ordinary temperature -230 degree C, and is characterized by mixing]

[Claim 8] While carrying out high-speed stirring mixing of ordinary temperature or the heated isocyanate radical, the compound which can react, and/or the urethane curing catalyst in the ordinary temperature by which heating melting was carried out as an A component as the isocyanate radical content urethane prepolymer which has the shape of the shape of a semisolid, and a solid-state, and a B component, introduce a gas and machine foaming is carried out. How to manufacture the polyurethane porosity sheet-like structure more to press at a room temperature applying the foaming object to a sheet-like object, or carrying out lamination if needed, and cooling by the room temperature, or if needed.

[Claim 9] How to manufacture the polyurethane porosity sheet-like structure according to claim 8 characterized by said A component being the isocyanate radical content urethane prepolymer of 0.5 - 10.0 % of the weight of isocyanate radical contents.

[Claim 10] How to manufacture the polyurethane porosity sheet-like structure according to claim 8 or 9 characterized by melt viscosity [in /, in said A component / 120 degrees C] being the isocyanate radical content urethane prepolymer of 500 - 100,000 mPa-s.

[Claim 11] How to manufacture the polyurethane porosity sheet-like structure given in claim 8 thru/or any of 10 they are. [which carries out heating fusion of said A component at 60-250 degrees C, heats B component at ordinary temperature -230 degree C, and is characterized by mixing]

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the polyurethane porous body obtained by melting stirring or the polyurethane porosity sheet-like structure, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The conventional polyurethane porous body used for various coal chemical products, artificial leather, synthetic leather, textile processing, etc. What extracts an organic solvent underwater while making the polyurethane resin containing organic solvents, such as dimethyl formamide generally called wet method, lead and solidify underwater. The polyol which has the isocyanate radical and hydroxyl group which are called dry process, and an amine radical, and/or water. The thing made to foam using carbon dioxide gas and the evaporation gas of a solvent which mix a low boiler and occur by the reaction at that time. The thing to which use for the nitrogen gas which the foaming agent concerned decomposes and generates by mixing a pyrolysis mold foaming agent to urethane resin, and carrying out spreading afterbaking of the compound, and it is made to foam, blow air into a polyurethane emulsion, carry out high-speed stirring, and foam -- what was obtained by the base material by carrying out spreading desiccation is known after **.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As for the conventional polyurethane porous body described above, it is indispensable to carry out spreading afterbaking, and its environmental load is large, in order to emit the organic solvent which consumes huge energy at the stoving process, and is further used for it into atmospheric air or to flow out as waste water, while the facility with a production rate large-scale late moreover is required. Furthermore, [0004] which problems -- a uniform porous body is not obtained even if too thin and too thick -- also had This invention is what solves the problem of such a conventional technique. The purpose of this invention They are the polyurethane porous body obtained at comparatively easy manufacturing installation and process, and its manufacture approach. Moreover, other purposes of this invention It is the manufacture approach which an environmental problem does not produce, and since still a lot of energy is not used, they are a polyurethane porous body with a cheap manufacturing cost, and its manufacture approach. The conventional polyurethane porous body is excelled in thickness precision again. Further Furthermore, thermal resistance, difficult by the conventional approach, while excelling also in physical and chemical performance, such as solvent resistance, peel strength, and tearing strength, -- even if thin and thick, they are a uniform polyurethane porous body or a polyurethane porosity-like sheet structure object, and its manufacture approach.

[0005]

[Means for Solving the Problem] the polyurethane porous body of this invention was difficult by the conventional approach while it was excellent in thickness precision and further excellent also in physical and chemical performance, such as thermal resistance, solvent resistance, peel strength, and tearing strength, -- even if thin and thick, a uniform porous layer is formed. Furthermore, it has the description with the same said of the structure to which the foaming object used for a polyurethane porous body was applied by the sheet-like object. As an A component, in ordinary temperature, such a porous body and the structure carry out stirring mixing of an isocyanate radical, the compound which can react, and/or the urethane curing catalyst after heating melting as the isocyanate radical content urethane prepolymer which has the shape of the shape of a semisolid, and a solid-state, and a B component, carry out machine foaming and are obtained.

[0006] In the ordinary temperature by which heating melting was carried out as an A component, the polyurethane porous body of this invention carries out machine foaming while carrying out high-speed stirring mixing of ordinary temperature or the heated isocyanate radical, the compound which can react, and/or the urethane curing catalyst as the isocyanate radical content urethane prepolymer which has the shape of the shape of a semisolid, and a solid-state, and a B component, and it may be manufactured by pressing at a room temperature cooling or/and if needed.

[0007] Furthermore, the polyurethane porosity sheet-like structure is obtained in the ordinary temperature by which heating melting was carried out as an A component by carrying out machine foaming, while carrying out

high-speed stirring mixing of a room temperature or the heated isocyanate radical, the compound which can react, and/or the urethane curing catalyst as the isocyanate radical content urethane prepolymer which has the shape of the shape of a semisolid, and a solid-state, and a B component, apply the foaming object to a sheet-like object, cooling by lamination and the room temperature, or/and pressing at a room temperature if needed. [0008] In addition, without introducing installation or a gas into A component and B component for a gas with machine foaming in this invention It is performing high-speed stirring in the range of 700 – 7,000rpm using a mixing head etc. While expansion ratio is high and a porous body with a high void content is obtained by introducing a gas, when the viscosity of mixed liquor falls, and mixed stirring and transportation of mixed liquor become easy and it does not introduce a gas, it becomes precise foaming and physical properties, such as peel strength, and tensile strength, wear reinforcement, become strong.

[0009] In addition, it becomes inadequate [the rotational frequency of the mixing head of high-speed stirring / mixed stirring of 700 or less rpm], and a cel serves as an uneven large porous body, and by 7,000 or more rpm, a load requires a rotational frequency for a mixing head too much, and an activity becomes difficult again.

[0010] Furthermore, while pressing presses the front face of a cream-like foaming object with a smooth roll, an embossing roll, or a release paper, and making a front face still smoother or attaching a concavo-convex pattern, a crest, etc. for which it asks in this invention, it is carrying out thickness adjustment and reinforcement can be improved much more.

[0011] Thus, by the conventional approach, it excels in a difficult thickness precision, and even if they are thin and they are thick, the polyurethane porous body and the polyurethane porosity sheet-like structure which were obtained have a uniform porous body layer, while they are excellent also in physical and chemical performance, such as thermal resistance, solvent resistance, peel strength, and tearing strength.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0013] As an A component, in ordinary temperature, the polyurethane porous body of this invention carries out stirring mixing of an isocyanate radical, the compound which can react, and/or the urethane curing catalyst after heating melting as the isocyanate radical content urethane prepolymer which has the shape of the shape of a semisolid, and a solid-state, and a B component, carries out machine foaming and is obtained.

[0014] An isocyanate radical content is desirable at 0.5 – 10.0 % of the weight, an isocyanate radical content urethane prepolymer is 1.0 – 6.0 % of the weight, and the melt viscosity in 120 more degrees C is 1,000 – 50,000 mPa-s preferably in 500 – 100,000 mPa-s. Since the bridge formation of hardenability decreases [the content of an isocyanate radical] early at 0.5 or less % of the weight, thermal resistance and solvent resistance are inadequate, viscosity becomes high further and workability is bad. Moreover, at 10.0 % of the weight or more, conversely, it is late, and foaming becomes large or hardenability becomes an ununiformity.

[0015] Moreover, in 500 or less mPa-s, melt viscosity does not solidify, even if fizz is bad and cools further. In 100,000 or more mPa-s, a porous body with uniform difficult and uniform mixing is hard to be obtained, and the regurgitation from migration of a raw material or a pump also becomes difficult further.

[0016] The isocyanate radical content urethane prepolymer used as an A component Molecular weight The polyester system polyol of 500–10,000, lactone system polyol, Polycarbonate system polyol, polyether system polyols, or/and these mixture and ethylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, Tripropylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1, 3-butylene-glycol, 1, 4-butylene-glycol, 2, and 2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,6-hexanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1, 8-octanediol, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1, 4-screw (hydroxy ethoxy) benzene, 1, 3-screw (hydroxy isopropyl) benzene, Trimethylol propane, a glycerol, hexane triol, pentaerythritol, One sort or two sorts or more, and tolylene diisocyanate of polyhydric alcohol, such as short chain diols, such as a sorbitol and methyl glycoside, and short chain triol, Diphenylmethane diisocyanate, naphthalene diisocyanate, Aromatic series diisocyanate and hexamethylene di-isocyanate, such as phenylene diisocyanate, Lysine isocyanate, cyclohexane diisocyanate, isophorone diisocyanate, Xylenediisocyanate, tetramethyl xylenediisocyanate, Various kinds of aliphatic series or cycloaliphatic diisocyanate, such as NORUBONEN diisocyanate, Triphenylmethane triisocyanate, polyphenyl polymethylene poly isocyanate, An isocyanate radical content one sort, such as PORIISOSHIANETO containing a carbodiimide radical, an allophanate radical, an isocyanurate radical, etc., or two sorts or more at 0.5 – 10.0 % of the weight In ordinary temperature, according to the shape of the shape of a semisolid, and a solid-state, according to the usual urethane prepolymer polymerization method, it manufactures so that the melt viscosity in 120 degrees C may become 500 – 100,000 mPa-s.

[0017] Furthermore, the reactant hot melt urethane application to which the above-mentioned conditions are satisfied and which is marketed may be used. As such reactant hot melt urethane application, there are trade name tie force NH-122A by Dainippon Ink & Chemicals, Inc., NH-200, NH-300, TAKEDA melt SC-13 [H-1041,] by Takeda Chemical Industries, Ltd., SL-01, SL-02, SL-03, SL-04, etc.

[0018] The isocyanate radical of B component and the compound which can react are compounds which have a hydroxyl group, an amino group, etc. in a molecule, and it is desirable that a reaction with the isocyanate radical

of A component mixes the amount in which as unreacted an isocyanate radical as possible remains below the equivalent, at i.e., the time of mixing.

[0019] As an example of the above-mentioned compound, polyester system polyol, lactone system polyol, Polycarbonate system polyol, polyether system polyols, or such mixture, Ethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1, 3-butylene-glycol, 1, 4-butylene-glycol, 2, and 2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,6-hexanediol, the 3-methyl-1, 5-PENTA diol, 1, 8-octanediol, 1, 4-screw (hydroxy ethoxy) benzene, 1, 3-screw (hydroxy isopropyl) benzene, a diethylene glycol, Triethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, A cyclohexane-1, 4-diol, a cyclohexane-1, 4-dimethanol, There are polyhydric alcohol or such mixture, such as short chain diols, such as a glycerol, trimethylol propane, trimethylolethane, hexane triol, pentaerythritol, a sorbitol, and methyl glycoside, and short chain triol.

[0020] Furthermore, ethylenediamine, 1, 3-propylenediamine, 1, 2-propylenediamine, A hexamethylenediamine, NORUBONEN diamine, a hydrazine, a piperazine, - diamino piperazine, 2-methylpiperazine, and N and N', 4'-diaminohexylmethane, Isophorone diamine, diaminobenzene, diphenylmethane diamine, A methylenebis dichloro aniline, triethylenediamine, a tetramethyl hexamethylenediamine, One sort or two sorts or more of mixture of amines, such as triethylamine, tripropylamine, trimethylaminoethyl piperazine, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, and the JI (2, 6-dimethyl morpholino ethyl) ether, can be used.

[0021] The urethane curing catalysts of B component may be NI ring type amidine compounds, such as organic metal system compounds, such as the above-mentioned amine compound, stannous octoate, Djibouti rutin diacetate, and dibutyl CHIJIRA urate, 1, 8-diazabicyclo (5, 4, 0) undecene -7 (it is called "DBU" for short below), a DBU-p-toluenesulfonic acid salt, DBU-formate, and a DBU-octylic acid salt, or may be such mixture.

[0022] Moreover, various emulsions, such as water, polyurethane, and the poly acrylic, and various latexes can be further used as a B component.

[0023] The amount of the curing catalyst used is 0.0001 - 10 weight section to A component. In below the 0.0001 weight section, a reaction is slow, and since air bubbles are crushed or foaming becomes imperfect, it is not desirable. Moreover, since a reaction is too early, it becomes fault foaming or gel is carried out in an instant above 10 weight sections, it is not desirable.

[0024] In A component and/or B component, in addition, foam stabilizers, such as a surfactant, an antioxidant, An ultraviolet ray absorbent, a weatherproof improver, a deodorant, a moisture permeability improver, a conductive grant agent, An antistatic agent, an antiblocking agent, a coupling agent, water repellent, a hydrolysis inhibitor, Modifiers, such as additives, such as a water absorption agent for giving various kinds of plasticizers, such as a color, a pigment, a bulking agent, hollow foam, a pyrolysis mold foaming agent, a water-of-crystallization content compound, and dioctyl phthalic ester, and storage stability and a desiccant, various thermoplastics, thermosetting resin, and a tackifier, may be added.

[0025] Well-known things, such as an organic silicon surfactant, are used conventionally, for example, foam stabilizers are trade name SF-2908 by Dow Corning Toray Silicone, Inc., SF-2904, SRX-274C, SH-3746, SF-2944F, SH-193, SF-2945F, etc. The amount of these foam stabilizers used is 0.01 - 20 weight section to A component. Below in the 0.01 weight section, it is hard to produce air bubbles, and there are physical and a case where are hard to come out of a mechanical strength, and a bleeding phenomenon is caused, above 20 weight sections.

[0026] A rosin ester derivative, petroleum resin, terpene resin, xylene resin, ketone resin, etc. can be used for a tackifier.

[0027] Polyurethane resin, polyester resin, polyamide resin, acrylic resin, an ethylene-vinylacetate copolymer, polyolefin resin, a styrene system elastomer, a polyvinyl chloride, etc. can be used for the thermoplastics for reforming.

[0028] The manufacture approach of the polyurethane porous body of this invention Heating fusion of the isocyanate radical content urethane prepolymer of A component is carried out at 60-250 degrees C. After heating the isocyanate radical of B component, the compound which can react, and/or an urethane curing catalyst at ordinary temperature -230 degree C, A gas is introduced, while moving this A component and B component to a mixer and carrying out high-speed stirring mixing using a mixing head. Or it can manufacture by considering as the finest possible air bubbles without introducing, making the shape of a cream carry out machine foaming, and cooling the foaming object to a room temperature, or pressing at a room temperature if needed.

[0029] Moreover, the fine porous body of uniform air bubbles can be manufactured by introducing a gas, and carrying out high-speed stirring mixing of A component and the B component again after high-speed stirring mixing, in the above, or carrying out high-speed stirring mixing again after gas installation.

[0030] Furthermore, a gas can be beforehand introduced into A component and what was creamed by high-speed stirring mixing can be used as an A component.

[0031] Compared with room temperature mixing, it is made easy to mix and maintaining a mixing head at the range of 30 degrees C of A component solution temperature already tends to form a comb and a uniform

porous body layer for a cure rate.

[0032] As for the gas used, air, nitrogen gas, carbon dioxide gas, argon gas, etc. are used. In addition, the gas may be heated beforehand.

[0033] The polyurethane porosity sheet-like structure of this invention can be obtained by the same approach as said polyurethane porous body. It is manufactured by applying a foaming object to sheet-like objects, such as various sheets plastic, a nonwoven fabric, textiles, and knitting, cooling by lamination and the room temperature, or/and pressing at a room temperature.

[0034] They it not only can use the polyurethane porous body and the polyurethane porosity sheet-like structure which were obtained for shoes, a bag, garments, a hat, and various cases as synthetic leather and artificial leather, but are used for an impact absorber, acoustic material, loudspeaker edge material, skid material, shock absorbing material, a core material, a wall covering material, the puff for makeup, etc.

[0035]

[Example] Although a concrete example is given and this invention is hereafter explained more to a detail, this invention is not limited to these examples. As long as there is no notice especially, the section of the following examples and the example of a comparison and % are weight criteria.

[0036]

[Example 1] as A component -- the Takeda Chemical Industries, Ltd. make and a trade name "TAKEDA melt SC-13" (an ester system urethane prepolymer --) 3,500 mPa-s and isocyanate radical content:4.2% 120-degree C melt viscosity : by U.S. drum MERUTA 5507 by Nordson, Inc. Heating fusion is carried out at 120 degrees C, and it maintains at 120 degrees C in an incubation tank. As a B component The Mitsui Chemicals, Inc. make, a trade name "Mitsui polyol MN-3050" (polyether triol --) As 56**1.5 mgKOH/g, viscosity:500**100 mPa-s / 25 degrees C, and an amine system curing catalyst, Water acid number : The Katsuzai Chemicals Corp. make, As a trade name "MINIKO L-1020" and a foam stabilizer, the Dow Corning Toray Silicone, Inc. make, What blended the trade name "SF-2964" with 65:5:30 and carried out homogeneity mixing is kept at 30 degrees C in a tank. After that A component and B component with a separate pipe It poured in with the metering pump so that an A component:B component might grow into the mixing head of the **** business incorporated company make of Taiwan which kept it warm at 120 degrees C, and a trade name "ISM-206H" 100:5, and high-speed stirring mixing was carried out for 1 second by 5,000rpm. Nitrogen gas was introduced succeedingly, in order to ***** in the shape of a cream, nitrogen gas was blown into the mixing head which kept it warm at 120 degrees C as the consistency of mixture turns to 0.3, high-speed stirring mixing was carried out for 2 seconds by 5,000rpm, and it applied to homogeneity by the path clearance coating machine which took discharge and 450micro path clearance on the smooth release paper. 450micro thickness which has uniform and detailed continuation porosity when this spreading object is cooled to a room temperature -- high -- the polyurethane porous body of the shape of a physical properties sheet was obtained. The electron microscope photograph of the cross section is shown in drawing 1.

[0037] Furthermore, after applying on a release paper, it pressed so that another release paper might be put between a spreading lifter and path clearance might be set to 400micro and 310micro, and the result of the place and Table 1 which cooled to the room temperature and measured the physical properties of the porosity sheet after neglect for three days in ordinary temperature was obtained. Although the physical properties of the polyurethane porosity sheet by the wet method marketed as an example of a comparison were also measured to coincidence, in softness and fracture point ductility, it turned out that the direction of the porosity sheet of an example 1 is far excellent.

[0038]

[Table 1]

	圧縮	厚み	10	50	100	200	300	破断点応力	破断点	多孔層内剥離
	有無	(μ)	%M	%M	%M	%M	%M	(kg/cm ²)	伸度(%)	強度(kg/cm)
実施例	無	450	1.85	6.25	7.05	9.40	11.5	17.7	687	1.5
1のシート	有	400	3.58	8.53	11.0	14.7	18.5	42.4	714	2.5
	有	310	7.80	16.4	20.5	26.8	33.4	78.8	739	3.0
比較例	—	300	9.55	23.8	32.8	47.9	—	49.0	210	1.2

(注) 1) Mはモジュラス (kg/cm²)

2) 物性測定法: 多孔質シートを5mm幅の短冊状にしてテンシロン

(H・S=300mm/min)にて引張特性を測定

[0039]

[Example 2] as A component -- the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make and a trade name "tie force NH-200" (an ether system urethane prepolymer --) 120-degree C melt viscosity: -- 3,500**500 mPa-s and

isocyanate radical content: -- 3.5**0.5% by drum MERUTA 5507 by Nordson, Inc. of the U.S. Heating fusion is carried out at 120 degrees C, and it maintains at 120 degrees C in an incubation tank. As a B component The Mitsui Chemicals, Inc. make, Trade name "Mitsui polyol ED-200" (polyether diol, acid number: 36**2 mgKOH/g) It considers as the curing catalyst of 870**100 mPa-s / 25 degrees C, and a NI ring type amidine compound. Viscosity : The San Apro, Inc. make, As a trade name "U-CAT, SA506" and a foam stabilizer, the Dow Corning Toray Silicone, Inc. make, **** business crotch ** **** which kept in the tank what blended the trade name "SF-2944F" with 50:20:30, and carried out homogeneity mixing at 30 degrees C, and kept A component and B component warm at 120 degrees C with the separate pipe after that It poured in with the metering pump so that an A component:B component might grow into the mixing head of made in a limited company and a trade name "ISM-206H" 100:5, and high-speed stirring mixing was carried out for 1 second by 5,000rpm. Into the mixing head which kept it warm at 120 degrees C in order to introduce nitrogen gas succeedingly and to ***** in the shape of a cream, nitrogen gas is blown as the consistency of mixture turns to 0.5. The colored urethane elastomer epidermis of 30micro thickness on the embossing release paper which carried out high-speed stirring mixing for 2 seconds by 5,000rpm, and carried out spreading desiccation Discharge, It applied to homogeneity by the path clearance coating machine which took 300micro path clearance, and the urethane sinking-in nonwoven fabric of 1.0mm thickness was cooled to the lamination room temperature after 3-minute and 30-second neglect at the room temperature. After leaving it at a room temperature on the 1st, when the release paper was removed, the artificial leather which has 200,000 ordinary temperature flexibility or more which satisfies the specification for SUPOZU shoes, and the uniform and detailed continuation porosity which was excellent in the appearance of a natural leather tone with 2.5 or more kg/cm of peel strength was obtained. The electron microscope photograph of the cross section is shown in drawing 2 .

[0040]

[Example 3] With the embossing roll which heated the artificial leather manufactured in the example 2 at 95 degrees C, the place, the soft aesthetic property, and the feeling of BORYUUMU which carried out post-embossing hardly changed before and after embossing, but the artificial leather very similar to the natural leather containing sharp embossing was obtained. The electron microscope photograph of the cross section is shown in drawing 4 .

[0041] The cel (porous layer) into which after embossing was compressed to understand with this photograph remains, this is before and after embossing and it is thought that it is the reason aesthetic property and a feeling of volume hardly change. After the place which embossed the artificial leather manufactured by the wet method marketed by reference on the same conditions, and embossing had the remarkable reduction in thickness, and became paper-like artificial leather without a feeling of volume while aesthetic property became quite hard. The electron microscope photograph of the cross section is shown in drawing 5 .

[0042] this -- a photograph -- understanding -- as -- a wet method -- depending -- a cel (porous layer) -- heat -- embossing -- conditions -- a cel -- a wall surface -- mutual -- welding -- things -- a cel -- almost -- disappearing -- a sake -- thickness -- reduction -- remarkable -- aesthetic property -- hard -- becoming -- volume -- admiration -- there is nothing -- a paper -- -like -- becoming -- a thing -- ** -- considering -- having .

[0043]

[The example 1 of a comparison] In the example 1, although manufactured by the same approach only of A component not using B component, the obtained sheet did not become a porous body only by it being uneven and there being a big bubble partially. The electron microscope photograph of the cross section is shown in drawing 3 .

[0044]

[The example 2 of a comparison] In the example 2, although manufactured by the same approach only of A component not using B component, the obtained artificial leather did not form a porous body, but was paper-like, had neither a feeling of volume, nor a sense of togetherness, and was the hard big thing of Siwa.

[0045]

[Effect of the Invention] Since neither an organic solvent nor a dryer is used for the polyurethane porous body, the polyurethane porosity sheet-like structures, and those manufacture approaches of this invention, it excels in work environment, and while it is economical and being able to obtain the product of high intensity in efficient with a very short production line, in a porous body, a solvent harmful to the body cannot remain at all, but can make a very healthy product.

[0046] There are broad fields, such as the productivity of the alternate product of the product corresponding to an environment of a polyvinyl chloride alternative, the synthetic leather by the wet process, artificial leather, and a textile workpiece and conventional polyurethane soft foam, quality, and various functional improvement products, as an applicable field, and compound-izing with a material besides various kinds is also possible. Since especially afterbaking is not needed, the problem also of compound-ization with the material which cannot carry out heat desiccation is lost.

[0047] as a concrete application -- high -- shoes, furniture, garments, electrical machinery, an electron, building materials, engineering works, a medical-application member, its related product, etc. exist using the polyurethane porosity sheet-like structure with in the various thickness excellent in the synthetic leather used for physical properties sports shoes, gentleman shoes, woman shoes, sandals, furniture, a car, clothes, a bag, a case, etc., artificial leather, a textile workpiece, impact absorptivity, cushioning properties, endurance, etc. continued.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-249534
(P2002-249534A)

(43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	4 J 0 3 4
// (C 0 8 G 18/10		(C 0 8 G 18/10	
101:00)		101:00)	

審査請求 未請求 請求項の数11 書面 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-379324(P2001-379324)
(22) 出願日 平成13年11月7日(2001.11.7)
(31) 優先権主張番号 特願2000-404446(P2000-404446)
(32) 優先日 平成12年12月20日(2000.12.20)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 501041012
永井 匡
奈良県天理市中山町521番地
(71) 出願人 501041263
田所 茂
大阪府泉南市北野1丁目5番17号
(72) 発明者 永井 匡
奈良県天理市中山町521番地
(72) 発明者 田所 茂
大阪府泉南市北野1丁目5番17号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン多孔質体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 溶剤や乾燥機を使わず、高強度のポリウレタン多孔質体を得ること及び効率良く製造する方法。

【解決手段】 常温で半固体状又は固体状のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを60℃～250℃に加熱溶融したA成分とイソシアネート基と反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒であるB成分をミキシングヘッドを用いて高速攪拌混合すると共に気体を導入し又は導入しないで、クリーム状に機械発泡させた発泡物を、室温まで冷却し、及び／又は室温で圧縮することのみで、高強度のポリウレタン多孔質体を製造出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A成分として常温では半固体状又は固体状であるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとB成分としてイソシアネート基と反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒を加熱溶融後、攪拌混合し機械発泡してなるポリウレタン多孔質体。

【請求項2】 前記A成分がイソシアネート基含有量0.5～10.0重量%のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーであることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン多孔質体。

【請求項3】 前記A成分が、120℃における溶融粘度が500～100,000mPa・sのイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のポリウレタン多孔質体。

【請求項4】 A成分として加熱溶融された常温では半固体状又は固体状であるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとB成分として常温又は加熱されたイソシアネート基と反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒を高速攪拌混合すると共に気体を導入し機械発泡し、冷却すること及び／又は必要に応じて室温で圧縮することによりポリウレタン多孔質体を製造する方法。

【請求項5】 前記A成分がイソシアネート基含有量0.5～10.0重量%のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーであることを特徴とする請求項4記載のポリウレタン多孔質体を製造する方法。

【請求項6】 前記A成分が、120℃における溶融粘度が500～100,000mPa・sのイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーであることを特徴とする請求項4又は請求項5記載のポリウレタン多孔質体を製造する方法。

【請求項7】 前記A成分を60～250℃に加熱溶融し、B成分を常温～230℃に加熱し、混合することを特徴とする請求項4乃至6の何れかに記載のポリウレタン多孔質体を製造する方法。

【請求項8】 A成分として加熱溶融された常温では半固体状又は固体状であるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとB成分として常温又は加熱されたイソシアネート基と反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒を高速攪拌混合すると共に気体を導入し機械発泡し、その発泡物をシート状物に塗布し、又は必要に応じて貼合せし室温までに冷却すること、又は必要に応じて室温で圧縮することによりポリウレタン多孔質シート状構造物を製造する方法。

【請求項9】 前記A成分がイソシアネート基含有量0.5～10.0重量%のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーであることを特徴とする請求項8記載のポリウレタン多孔質シート状構造物を製造する方法。

【請求項10】 前記A成分が、120℃における溶融粘度が500～100,000mPa・sのイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーであることを特徴とす

る請求項8又は請求項9記載のポリウレタン多孔質シート状構造物を製造する方法。

【請求項11】 前記A成分を60～250℃に加熱溶融し、B成分を常温～230℃に加熱し、混合することを特徴とする請求項8乃至10の何れかに記載のポリウレタン多孔質シート状構造物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明が属する技術分野】本発明は、溶融攪拌により得られるポリウレタン多孔質体又はポリウレタン多孔質シート状構造物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】各種化成品、人工皮革、合成皮革、布帛加工などに使用されてきた従来のポリウレタン多孔質体は、一般に湿式法と云われているジメチルフォルムアミドなどの有機溶剤を含むポリウレタン樹脂を水中に導き凝固させると共に有機溶剤を水中で抽出するもの、乾式法と云われているイソシアネート基と水酸基やアミン基を有するポリオール及び／又は水、低沸点溶剤を混合し、その時の反応により発生する炭酸ガスや溶剤の気化ガスを利用して発泡させるもの、ウレタン樹脂に熱分解型発泡剤を混合し、その配合物を塗布後加熱することにより当該発泡剤が分解して発生する窒素ガスなどを利用し発泡させるもの、ポリウレタンエマルジョンに空気を吹込み高速攪拌して泡立てた後、基材に塗布乾燥して得られたものなどが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記する従来のポリウレタン多孔質体は、塗布後加熱させることが不可欠であり、生産速度が遅く、しかも大がかりな設備が必要であると共にその加熱乾燥工程には膨大なエネルギーを消費し、さらに使用する有機溶剤を大気中に放出したり、廃水として流出する為に、環境負荷が大きい。更に、薄すぎても厚すぎても均一な多孔質体を得られないなどの問題もあった。

【0004】本発明は、この様な従来技術の問題を解決するものであり、本発明の目的は、比較的簡単な製造装置と工程で得られるポリウレタン多孔質体及びその製造方法であり、又本発明の他の目的は、環境問題が生じない製造方法であり、更に多量のエネルギーを使用しないので製造コストが安価なポリウレタン多孔質体及びその製造方法であり、更に又、従来のポリウレタン多孔質体より厚み精度に優れ、更に耐熱性、耐溶剤性、剥離強度及び引裂強度などの物理的及び化学的性能においても優れると共に従来方法では困難であった薄くても厚くても均一なポリウレタン多孔質体又はポリウレタン多孔質シート状構造物及びその製造方法である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のポリウレタン多孔質体は、厚み精度に優れ、更に耐熱性、耐溶剤性、剥

離強度及び引裂強度などの物理的及び化学的性能においても優れると共に従来方法では困難であった薄くても厚くても均一な多孔層を形成する。更にポリウレタン多孔質体中使用される発泡物をシート状物に塗布された構造物も同様な特徴を有している。この様な多孔質体及び構造物は、A成分として常温では半固体状又は固体状であるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとB成分としてイソシアネート基と反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒を加熱溶融後、攪拌混合し機械発泡して得られる。

【0006】本発明のポリウレタン多孔質体は、A成分として加熱溶融された常温では半固体状又は固体状であるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとB成分として常温又は加熱されたイソシアネート基と反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒を高速攪拌混合すると共に機械発泡し、冷却又は／及び必要に応じて室温で圧縮することにより製造し得られる。

【0007】更に、ポリウレタン多孔質シート状構造物は、A成分として加熱溶融された常温では半固体状又は固体状であるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとB成分として室温又は加熱されたイソシアネート基と反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒を高速攪拌混合すると共に機械発泡し、その発泡物をシート状物に塗布し又は貼合せ、室温までに冷却し又は／及び必要に応じて室温で圧縮することにより得られる。

【0008】なお、本発明において機械発泡とは、A成分とB成分に気体を導入又は気体を導入しないで、ミキシングヘッドなどを用い、700～7,000rpmの範囲で高速攪拌を行うことであり、気体を導入することにより発泡倍率が高く、空孔率の高い多孔質体が得られると共に混合液の粘度が低下し、混合攪拌や混合液の輸送が容易になり、又気体を導入しない場合は緻密な発泡となり剥離強度や引張強度、磨耗強度などの物性が強くなる。

【0009】なお又高速攪拌のミキシングヘッドの回転数は、700rpm以下の混合攪拌では不十分となりセルが大きく不均一な多孔質体となり、又回転数が7,000rpm以上ではミキシングヘッドに負荷がかかり過ぎ作業が困難となる。

【0010】さらに本発明において圧縮とは、スムーゾールやエンボスロール又は離型紙などでクリーム状の発泡物の表面をプレスして表面をよりいっそう平滑にしたり、所望する凹凸模様や紋などをつけると共に厚み調整をすることであり、一段と強度を向上することが出来るものである。

【0011】この様にして得られたポリウレタン多孔質体及びポリウレタン多孔質シート状構造物は、耐熱性、耐溶剤性、剥離強度及び引裂強度などの物理的及び化学的性能においても優れると共に従来方法では困難であった厚み精度に優れ薄くても厚くても均一な多孔質体

層を有する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0013】本発明のポリウレタン多孔質体は、A成分として常温では半固体状又は固体状であるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとB成分としてイソシアネート基と反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒を加熱溶融後、攪拌混合し機械発泡して得られる。

10 【0014】イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、イソシアネート基含有量が、0.5～10.0重量%で好ましくは1.0～6.0重量%であり、更に120℃における溶融粘度が、500～100,000mPa・sで好ましくは1,000～50,000mPa・sである。イソシアネート基の含有量が0.5重量%以下では、硬化性が早く架橋が少なくなる為に、耐熱性や耐溶剤性が不十分で、更には粘度が高くなり作業性が悪い。又10.0重量%以上では、逆に硬化性が遅く、発泡が大きくなったり、不均一になる。

20 【0015】又溶融粘度が、500mPa・s以下では、発泡性が悪く、更に冷却しても固化しない。100,000mPa・s以上では、均一な混合が困難で均一な多孔質体が得られ難く、更に原料の移動やポンプからの吐出も難しくなる。

【0016】A成分として使用するイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、分子量が500～10,000のポリエステル系ポリオール、ラクトン系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール又は／及びこれらの混合物とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、1,8-オクタジオール、4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ビス(ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、メチルグリコシドなどの短鎖ジオール、短鎖トリオールなどの多価アルコールの1種又は2種以上とトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、ノルボネンジイソシアネートなどの各種の脂肪族あるいは脂

環式ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、カルボジイミド基、アロファネート基、イソシアヌレート基などを含むポリイソシアネートなどの1種又は2種以上をイソシアネート基含有量が0.5～10.0重量%で、常温では半固体状又は固体状で、120℃における熔融粘度が500～100,000mPa・sになるように通常のウレタンプレポリマー重合法に従って製造する。

【0017】更には、上記条件を満足させる市販されている反応性ホットメルトウレタン接着剤を用いてもよい。このような反応性ホットメルトウレタン接着剤としては、大日本インキ化学工業株式会社製の商品名タイフオースNH-122A、NH-200、NH-300、H-1041や武田薬品工業株式会社製のタケダメルトSC-13、SL-01、SL-02、SL-03、SL-04などがある。

【0018】B成分のイソシアネート基と反応しうる化合物とは、分子中に水酸基やアミノ基などを有する化合物であり、A成分のイソシアネート基との反応が当量以下、つまり混合時少しでも未反応のイソシアネート基が残存する量を混合するようにするのが好ましい。

【0019】上記の化合物の例としては、ポリエステル系ポリオール、ラクトン系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール又はこれらの混合物、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、1,8-オクタジオール、1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ビス(ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、メチルグリコシドなどの短鎖ジオール、短鎖トリオールなどの多価アルコール又はこれらの混合物がある。

【0020】更に、エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノルボネンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N,N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ジアミノベンゼン、ジフェニルメタレンジアミン、メチレンビスジシクロロアニリン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリメ

チルアミノエチルピペラジン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、ジ(2,6-ジメチルモルホリノエチル)エーテルなどのアミンの1種又は2種以上の混合物が使用できる。

【0021】B成分のウレタン硬化触媒は、上記のアミン化合物やスタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチジラウレートなどの有機金属系化合物、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(以下「DBU」と略称する)、DBU-プートルエンスルホン酸塩、DBU-ギ酸塩、DBU-オクチル酸塩などの二環式アミジン化合物であり、又はこれらの混合物であってもよい。

【0022】又更に、B成分として水、ポリウレタン、ポリアクリルなどの各種エマルジョン、各種ラテックスを用いることが出来る。

【0023】硬化触媒の使用量は、A成分に対して0.0001～10重量部である。0.0001重量部以下では、反応が遅く、気泡が潰れたり、発泡が不完全になるので好ましくない。又10重量部以上では、反応が早過ぎ、過発泡になったり、瞬時にゲルするので好ましくない。

【0024】なお、A成分及び/又はB成分中に、界面活性剤などの整泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候性向上剤、消臭剤、透湿性向上剤、導電性付与剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、カップリング剤、撥水剤、加水分解防止剤、染料、顔料、充填剤、中空発泡体、熱分解型発泡剤、結晶水含有化合物、ジオクチルフタル酸エステルなどの各種の可塑剤、貯蔵安定性を付与する為の吸水剤、吸湿剤などの添加剤や各種熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、粘着付与剤などの改質剤を加えてもよい。

【0025】整泡剤は、有機珪素界面活性剤など従来公知のものが使用され、例えば東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製の商品名SF-2908、SF-2904、SRX-274C、SH-3746、SF-2944F、SH-193、SF-2945Fなどである。これらの整泡剤の使用量は、A成分に対して0.01～20重量部である。0.01重量部以下では気泡が生じ難く、又20重量部以上では物理的、機械的強度が出難く、又ブリード現象を起こす場合がある。

【0026】粘着付与剤は、ロジンエステル誘導体、石油樹脂、テルペン樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂などが使用できる。

【0027】改質用の熱可塑性樹脂は、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリオレフィン樹脂、スチレン系エラストマー、ポリ塩化ビニルなどが使用できる。

【0028】本発明のポリウレタン多孔質体の製造方法は、A成分のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマ

10

20

30

40

50

一を60～250℃に加熱溶融し、B成分のイソシアネート基と反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒を常温～230℃に加熱した後、このA成分とB成分を混合機に移し、ミキシングヘッドを用い高速攪拌混合すると共に気体を導入し、又は導入しないで出来る限り細かい気泡とし、クリーム状に機械発泡させ、その発泡物を室温まで冷却し、又は必要に応じて室温で圧縮することにより製造することが出来る。

【0029】又、上記においてA成分とB成分を高速攪拌混合後に気体を導入し再度高速攪拌混合するか、又は気体導入後に再度高速攪拌混合することにより、均一な気泡の細かい多孔質体を製造出来る。

【0030】更に、A成分に予め気体を導入し、高速攪拌混合によりクリーム状にしたものをA成分として使用することが出来る。

【0031】ミキシングヘッドをA成分液温の±30℃の範囲に保つことは室温混合に比べ、混合しやすくし、硬化速度を早くし、均一な多孔質体層を形成しやすい。

【0032】使用される気体は、空気、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガスなどが用いられる。なお気体は、予め加熱されていても良い。

【0033】本発明のポリウレタン多孔質シート状構造物は、前記ポリウレタン多孔質体と同様な方法により得ることができる。発泡物を各種プラスチックシート、不織布、織物、編物などのシート状物に塗布し又は貼合せ、室温までに冷却し、又は／及び室温で圧縮することにより製造される。

【0034】得られたポリウレタン多孔質体及びポリウレタン多孔質シート状構造物は、合成皮革、人工皮革として靴、鞆、衣料、帽子、各種ケース類などに使用出来るだけでなく、衝撃吸収材、吸音材、スピーカーエッジ材、滑り止材、緩衝材、芯材、壁装材、化粧用パフなどに使用される。

【0035】

【実施例】以下、具体的な実施例を挙げ、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。特に断りのない限り、以下の実施例及び比較例の部、％は重量基準である。

【0036】

【実施例1】A成分として武田薬品工業株式会社製、商品名「タケダメルトSC-13」（エステル系ウレタンプレポリマー、120℃の溶融粘度：3,500mPa・s、イソシアネート基含有量：4.2％）を米国のノードソン株式会社製のドラムメルター5507にて、120℃で加熱溶融し、保温タンク中で120℃にて保ち、B成分として三井化学株式会社製、商品名「三井ポリオールMN-3050」（ポリエーテルトリオール、水酸価：56±1.5mg KOH/g、粘度：500±100mPa・s/25℃）とアミン系硬化触媒として活材ケミカル株式会社製、商品名「ミニコレ-1020」及び整泡剤として東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製、商品名「SF-2964」を65:5:30に配合し均一混合したものをタンク中で30℃に保ち、その後A成分及びB成分を別々のパイプにより、120℃に保温した台湾の凱力実業株式会社製、商品名「ISM-206H」のミキシングヘッドにA成分:B成分が100:5に成るように定量ポンプで注入し、5,000rpmで1秒間高速攪拌混合した。引き続き窒素ガスを導入して、クリーム状に泡立てる為に120℃に保温したミキシングヘッド中に窒素ガスを混合物の密度が0.3に成るように吹込み、5,000rpmで2秒間高速攪拌混合し、スムーズな離型紙上に吐出し、450μmのクリアランスを取ったクリアランスコーターで均一に塗布した。この塗布物を室温まで冷却したところ、均一で微細な連続多孔を有する450μm厚の高物性なシート状のポリウレタン多孔質体を得られた。その断面の電子顕微鏡写真を図1に示す。

【0037】さらに、離型紙上に塗布した後に、塗布物上に別の離型紙を挟み込みクリアランスが、400μm及び310μmになるように圧縮し、室温まで冷却し常温で3日間放置後、その多孔質シートの物性を測定した所、表1の結果が得られた。比較例として市販されている湿式法によるポリウレタン多孔質シートの物性も同時に測定したが、ソフトさや、破断点伸度において、実施例1の多孔質シートの方がはるかに優れていることが判った。

【0038】

【表1】

	圧縮 有無	厚み (μ)	10 %M	50 %M	100 %M	200 %M	300 %M	破断点応力 (kg/cm ²)	破断点 伸度(%)	多孔層内剥離 強度(kg/cm)
実施例	無	450	1.85	5.25	7.05	9.40	11.5	17.7	687	1.5
1のシ	有	400	3.58	8.53	11.0	14.7	18.5	42.4	714	2.5
ート	有	310	7.80	16.4	20.5	25.8	33.4	76.8	739	3.0
比較例	—	300	9.55	23.8	32.8	47.9	—	49.0	210	1.2

(注) 1) Mはモジュラス(kg/cm²)

2) 物性測定法：多孔質シートを5mm幅の短冊状にしてテンシロン

(H・S=300mm/min)にて引張特性を測定

【0039】

【実施例2】A成分として大日本インキ化学工業株式会社製、商品名「タイフォースNH-200」（エーテル系ウレタンプレポリマー、120℃の熔融粘度：3,500±500mPa・s、イソシアネート基含有量：3,5±0,5%）を米国のノードソン株式会社製のドラムメルター5507にて、120℃で加熱熔融し、保温タンク中で120℃にて保ち、B成分として三井化学株式会社製、商品名「三井ポリオールED-200」（ポリエーテルジオール、水酸価：36±2mgKOH/g、粘度：870±100mPa・s/25℃）と二環式アミジン化合物の硬化触媒としサンアプロ株式会社製、商品名「U-CAT, SA506」及び整泡剤として東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製、商品名「SF-2944F」を50:20:30に配合し均一混合したものをタンク中で30℃に保ち、その後A成分及びB成分を別々のパイプにより、120℃に保温した凱力実業股▲ふん▼有限公司製、商品名「ISM-206H」のミキシングヘッドにA成分：B成分が100:5に成るように定量ポンプで注入し、5,000rpmで1秒間高速攪拌混合した。引続き窒素ガスを導入して、クリーム状に泡立てる為に120℃に保温したミキシングヘッド中に窒素ガスを混合物の密度が0,5に成るように吹込み、5,000rpmで2秒間高速攪拌混合し、着色した30μ厚のウレタンエラストマー表皮を塗布乾燥したエンボス離型紙上に吐出し、300μのクリアランスを取ったクリアランスコーターで均一に塗布し室温で3分30秒放置後に、1,0mm厚のウレタン含浸不織布を貼合せ室温まで冷却した。室温で1日放置した後、離型紙を剥がしたところスポーツシューズ用の規格を満足する常温屈曲性20万回以上、剥離強度2,5kg/cm以上で天然皮革調の外観に優れた均一で微細な連続多孔を有する人工皮革が得られた。その断面の電子顕微鏡写真を図2に示す。

【0040】

【実施例3】実施例2で製造した人工皮革を95℃に加熱したエンボスロールで、後エンボス加工した所、ソフトな風合いやボリューム感がエンボス加工前後で殆ど変化せず、シャープなエンボスが入った天然皮革に酷似した人工皮革が得られた。その断面の電子顕微鏡写真を図4に示す。

【0041】この写真で判るようにエンボス後も圧縮されたセル（多孔層）は、残っており、これがエンボス前後で風合いやボリューム感が、殆ど変化しない理由であると思われる。参考に市販されている湿式法により製造された人工皮革を同様の条件でエンボスした所、エンボス後は風合いがかなりハードになると共に厚みの減少が顕著でボリューム感の無いペーパーライクな人工皮革になった。その断面の電子顕微鏡写真を図5に示す。

【0042】この写真で判るように湿式法によるセル

（多孔層）は、熱エンボスの条件によっては、セルの壁面が互いに融着する事によりセルが殆ど消失する為、厚みの減少が顕著で風合いがハードになり、ボリューム感の無いペーパーライクになるものと思われる。

【0043】

【比較例1】実施例1において、B成分を用いずA成分のみで同様な方法により製造したが、得られたシートは、不均一で部分的に大きな泡があるだけで多孔質体にはならなかった。その断面の電子顕微鏡写真を図3に示す。

【0044】

【比較例2】実施例2において、B成分を用いずA成分のみで同様な方法により製造したが、得られた人工皮革は、多孔質体を形成しておらずペーパーライクでボリューム感や一体感がなくシワの大きなハードなものであった。

【0045】

【発明の効果】本発明のポリウレタン多孔質体、ポリウレタン多孔質シート状構造物及びそれらの製造方法は、有機溶剤や乾燥機を使わない為に、作業環境に優れ、極めて短い製造ラインにて経済的で、高効率に高強度の製品を得ることが出来ると共に、多孔質体中に、人体に有害な溶剤が一切残留せず極めて健康的な製品を作ることが出来る。

【0046】応用分野としてポリ塩化ビニル代替の環境対応製品、湿式製法による合成皮革、人工皮革、布帛加工品の代替製品、従来のポリウレタン軟質フォームの生産性、品質、各種機能性改善製品など幅広い分野があり、各種他素材との複合化も可能である。特に後加熱を必要としない為に、熱乾燥出来ない素材との複合化も問題が無くなる。

【0047】具体的な応用例としては、高物性なスポーツシューズ、紳士靴、婦人靴、サンダル、家具、車両、衣服、鞆、ケースなどに使用される合成皮革、人工皮革、布帛加工品や衝撃吸収性、クッション性、耐久性などに優れた種々の厚みの連続したポリウレタン多孔質シート状構造物を用い靴、家具、衣料、電器、電子、建材、土木、医療用部材や、その関連製品などがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1により得られた多孔質体の断面の電子顕微鏡写真を示す図であり、倍率は、100倍である。

【図2】実施例2により得られた人工皮革の断面の電子顕微鏡写真を示す図であり、倍率は、50倍である。

【図3】比較例1により得られた多孔質体の断面の電子顕微鏡写真を示す図であり、倍率は、100倍である。

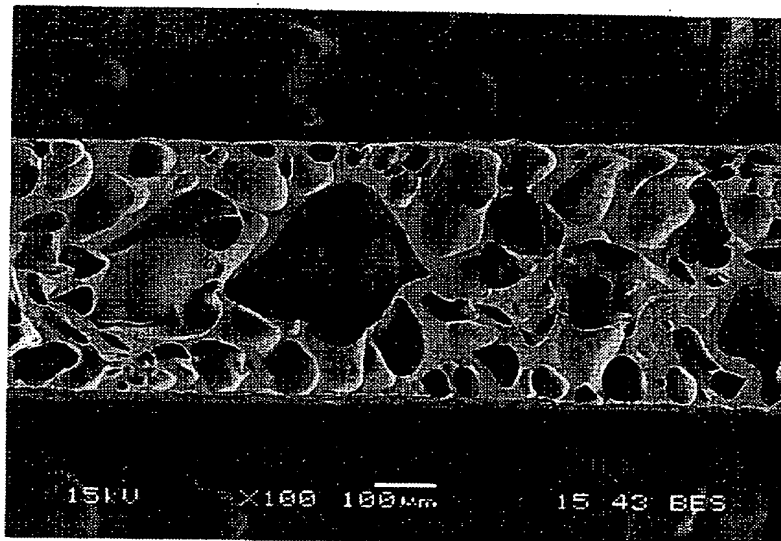
【図4】実施例3により得られた人工皮革の断面の電子顕微鏡写真で、(a)はエンボス前、(b)はエンボス後を示す図であり、倍率は、100倍である。

【図5】市販されている湿式法による人工皮革の断面の電子顕微鏡写真で、(a)はエンボス前、(b)はエン

ボス後を示す図であり、倍率は、100倍である。

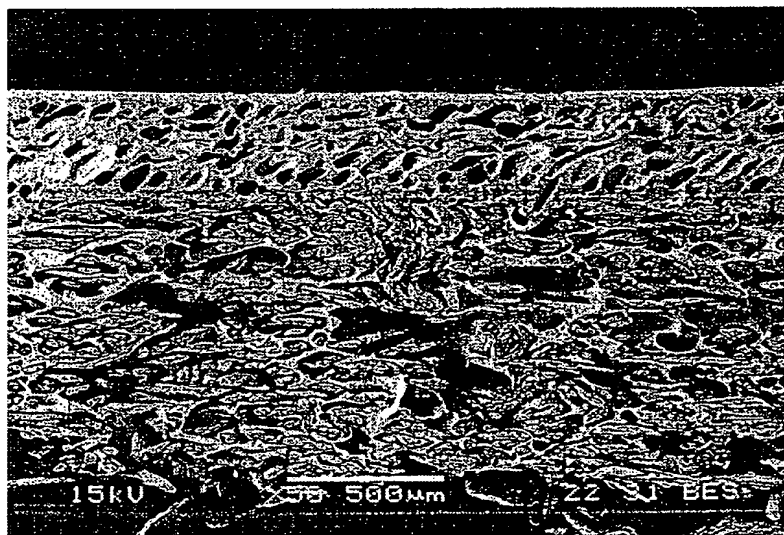
【図1】

図面代用写真



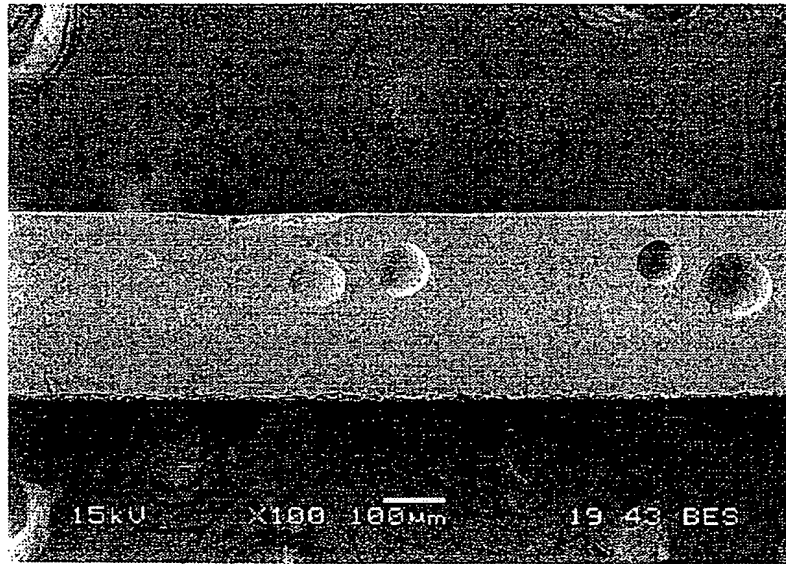
【図2】

図面代用写真



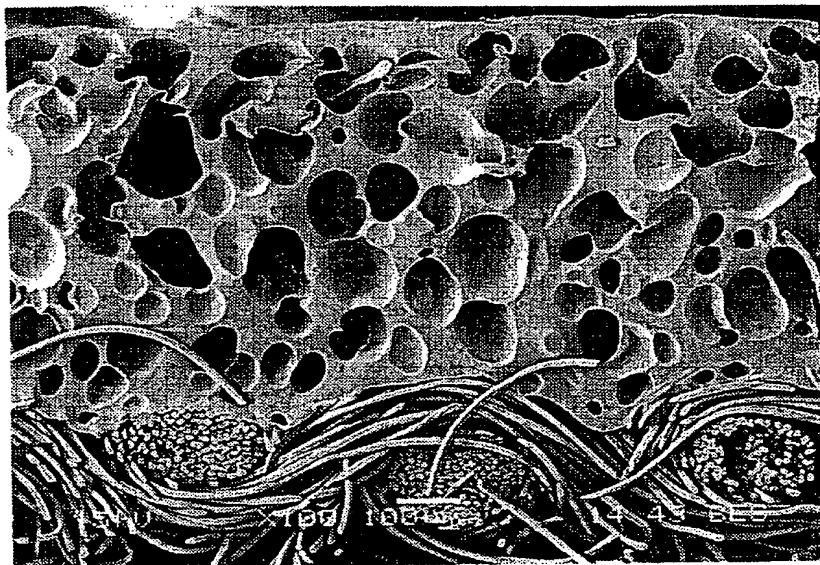
【図3】

図面代用写真

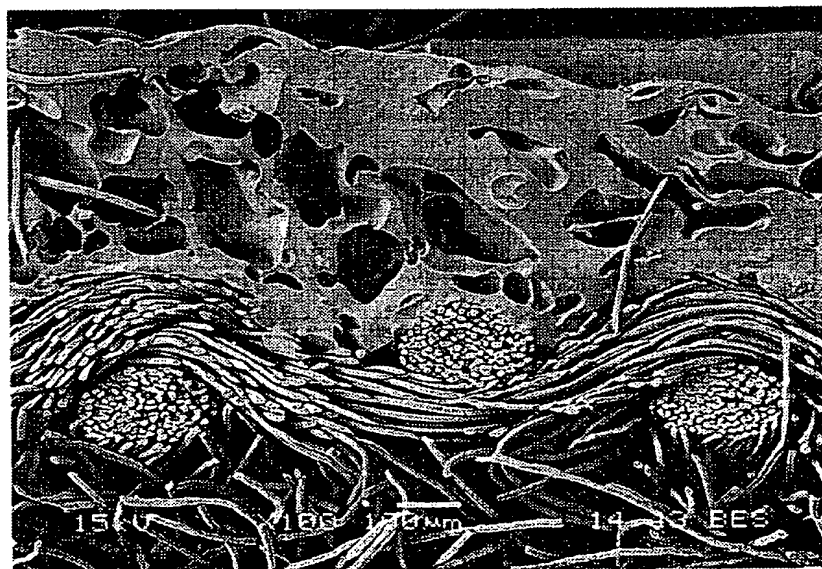


【図4】

図面代用写真



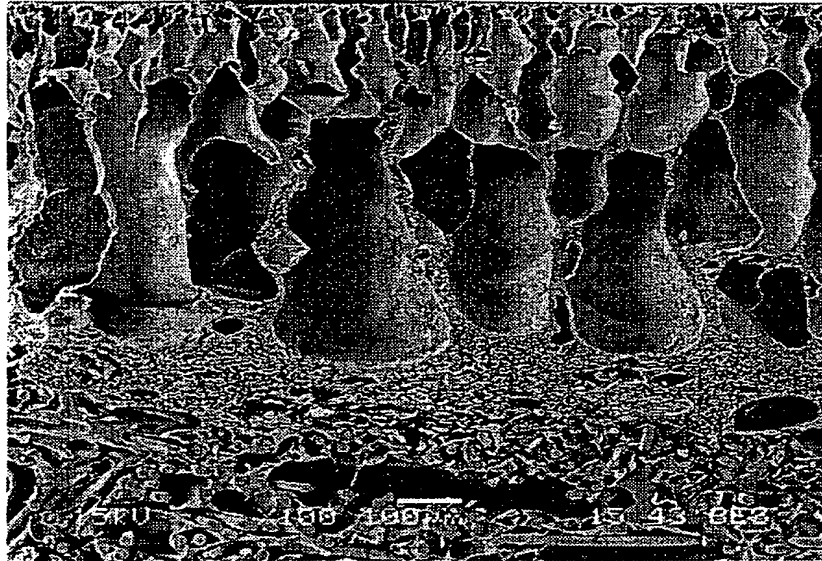
(a)



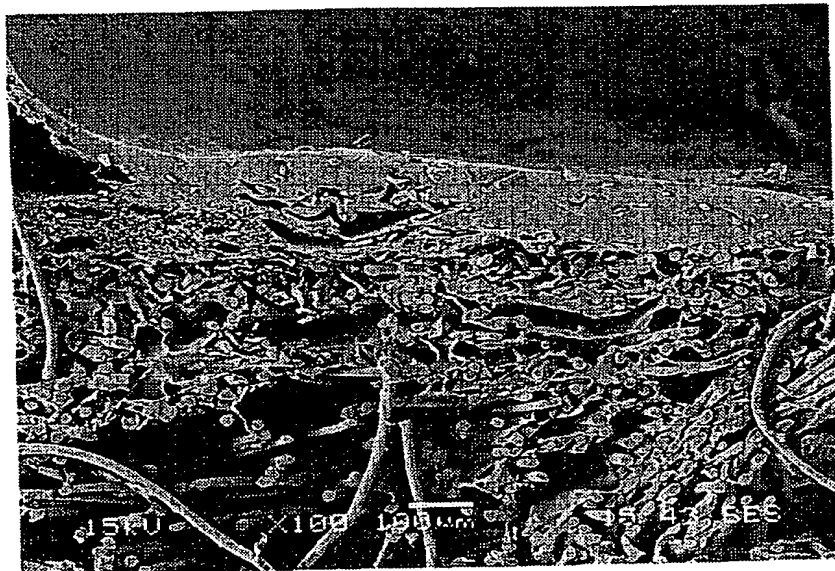
(b)

【図5】

図面代用写真



(a)



(b)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA05 BA08 CA01 CA03 CA04
CA12 CB03 CC12 CC23 CC26
CC27 CC32 CC45 CC61 CC65
DB03 DF01 DF02 DG00 HA02
JA01 JA32 JA42 KA01 KB02
KC17 KD02 NA05 NA09 QA01
QA05 QB10 QC03 QD06 RA03
SA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.